

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/042264 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/06, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
C11D 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12555

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 56 133.4 16. November 2001 (16.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUM, Pia [DE/DE]; Carl-Bosch-Ring 2, 67227 Frankenthal (DE). MÜLLER, Christine [DE/DE]; Gartenstr. 13, 67063 Ludwigshafen (DE). OSWALD, Anke [DE/DE]; Landhausstr. 6, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). POTTHOFF-KARL, Birgit [DE/DE]; Grünerstrasse 7, 67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/042264 A2

(54) Title: GRAFT POLYMER WITH SIDECHAINS COMPRISING NITROGEN HETEROCYCLES

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISATE MIT STICKSTOFFHETEROCYCLLEN ENTHALTENDEN SEITENKETTEN

(57) Abstract: Graft polymer, comprising (A) a polymer graft skeleton with no mono-ethylenic unsaturated units and (B) polymer sidechains formed from co-polymers of two different mono-ethylenic unsaturated monomers (B1) and (B2), each comprising a nitrogen-containing heterocycle, whereby the proportion of the sidechains (B) amounts to more than 55 wt. % of the total polymer.

(57) Zusammenfassung: Pfropfpolymerisate, enthaltend (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat größer ist als 55 Gew.-%.

Pfropfpolymerisate mit Stickstoffheterocyclen enthaltenden Seitenketten

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate, enthaltend

- 10 (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Hetero-
- 15 cyclus enthalten,

wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat größer ist als 55 Gew.-%.

- 20 Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pfropfpolymerisate und ihre Verwendung als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.

Während des Waschprozesses werden von gefärbten Textilien oftmals

25 Farbstoffmoleküle abgelöst, die dann auf andere Textilien aufziehen. Um dieser unerwünschten Farbübertragung entgegenzuwirken, werden sogenannte Farbübertragungsinhibitoren eingesetzt.

- So sind aus der DE-A-195 19 339 für diesen Zweck vernetzte
- 30 Copolymerisate von Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidin bekannt.

In der CA-A-2 227 484 werden Block- oder statistische Copolymere von ungesättigten anionischen oder nichtionischen Monomeren, Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon als Bestandteil von Wasch-

35 mittelmischungen mit farbstoffübertragungsinhibierender Wirkung beschrieben.

- In der DE-A-100 36 713 werden schließlich Farbstoffübertragungsinhibitoren auf Basis von Pfropfpolymeren mit Polyethylenglykol
- 40 als Pfropfgrundlage und Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon als Pfropfkomponente beansprucht, bei denen das Gewichtsverhältnis von Pfropfkomponente zu Pfropfgrundlage 0,1 bis 1,2 : 1 betragen soll. Explizit offenbart wird jedoch nur ein Pfropfpolymerisat, bei dem der Anteil der Pfropfkomponente 20 Gew.-% beträgt.

2

Die bekannten Farbübertragungsinhibitoren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Zum einen ist ihre Wirksamkeit oft nicht hoch genug und hängt zudem stark von der Zusammensetzung des Waschmittels ab, zum anderen sind sie nicht mit allen üblichen Waschmittelkomponenten verträglich, so daß sich starke Einschränkungen bei der Waschmittelzusammensetzung ergeben, was insbesondere bei Flüssigwaschmitteln problematisch ist.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Mängeln abzu-
10 zuhelfen und Farbübertragungsinhibitoren mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden Pfropfpolymerisate, enthaltend

- 15 (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und
20 (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten,

wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat größer ist als 55 Gew.-%, gefunden.

- 25 Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

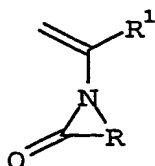
Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pfropf-
30 polymerisate gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

Schließlich wurde die Verwendung der Pfropfpolymerisate als Farb-
35 übertragungsinhibitoren in Waschmitteln gefunden.

Für die erfindungsgemäßen kammartig aufgebauten Pfropfpolymerisate ist ein optimales Verhältnis von Seitenketten (B) zu Rückgrat (Pfropfgrundlage (A)) wesentlich. Dieses liegt vor, wenn
40 der Anteil der Seitenketten (B) an den Pfropfpolymerisaten größer als 55 Gew.-% ist. Erst dann ist die Seitenkettendichte und -länge groß genug. Bevorzugt beträgt der Anteil 60 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%.

3

Die Seitenketten (B) der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate
enthalten als Monomer (B1) vorzugsweise ein cyclisches N-Vinyla-
mid der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₅-Alkyl;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

Im einzelnen seien als Monomer (B1) beispielsweise N-Vinylpyrro-
lidon, N-Vinylvalerolactam und N-Vinylcaprolactam genannt, wobei
N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

Weiterhin enthalten die Seitenketten (B) vorzugsweise ein mono-
ethylenisch ungesättigtes Comonomer (B2) einpolymerisiert, das
einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe
der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Pu-
rine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine,
Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole,
Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine,
Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole
und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Ura-
cil und deren Derivate, enthält.

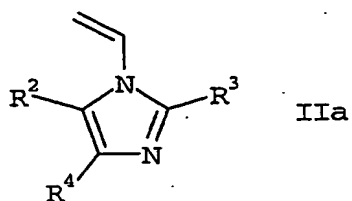
Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und
Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere (B2) sind N-Vinyl-
imidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole
wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und
4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische
Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

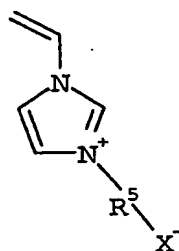
Ganz besonders bevorzugte Comonomere (B2) sind N-Vinylimidazole
der allgemeinen Formel IIa, betainische N-Vinylimidazole der
allgemeinen Formel IIb, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen
Formel IIc und IId sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der
allgemeinen Formel IIe und II f

4

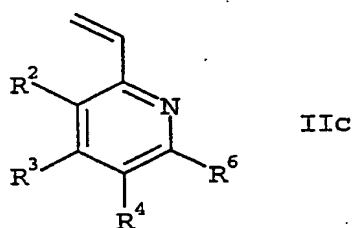
5



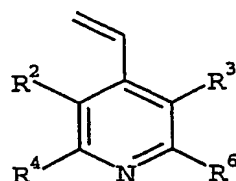
IIb



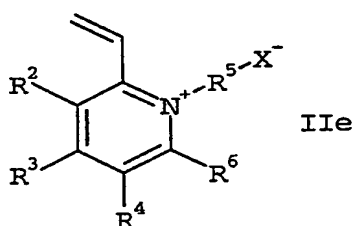
10



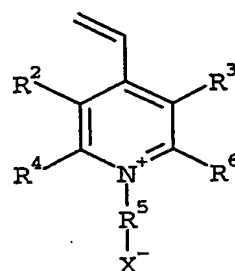
IIId



15



IIIf



25

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;

30

R^5 C_1 - C_{20} -Alkylen, vorzugsweise C_1 - C_2 -Alkylen;

X^- $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-COO^-$, $-OPO(OH)O^-$, $-OPO(OR')O^-$ oder $-PO(OH)O^-$;

35 R' C_1 - C_6 -Alkyl.

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische Comonomere (B2) sind unsubstituierte Monomere der Formeln IIb, IIe und IIIf, in denen die Gruppierung $R^5 - X^-$ für $-CH_2-COO^-$ oder $-C_2H_4-SO_3^-$ steht.

40

Selbstverständlich eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als Comonomere (B2), die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

45 Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste

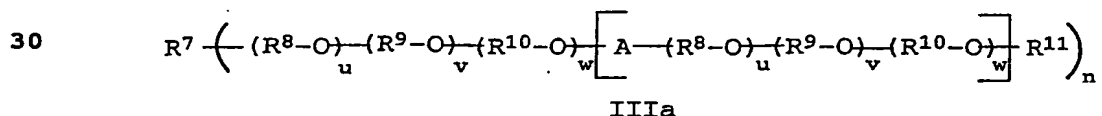
mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen, wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Beispiele für besonders geeignete quaternisierte Comonomere (B2)
15 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

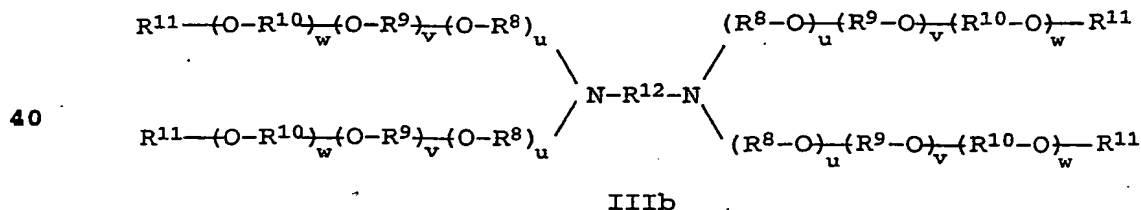
Das Gewichtsverhältnis der Monomere (B1) und (B2) beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

Die polymere Pfropfgrundlage (A) der erfindungsgemäßen Pfropf-polymerisate bildet bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "poly-mer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mitumfassen.

25 Vorzugsweise haben die Polyether (A) ein mittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 300 und weisen die allgemeine Formel IIIa



oder IIib



45 auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

6

R⁷ Hydroxy, Amino, C₁-C₂₄-Alkoxy, R¹³-COO-, R¹³-NH-COO-, Polyalkoholrest;

5 R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden und jeweils -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-,
 -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-,
 -CH₂-CHOR¹⁴-CH₂-;

R¹¹ Wasserstoff, Amino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-,
 R¹³-NH-CO-;

10 R¹² C₁-C₂₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;

R¹³ C₁-C₂₄-Alkyl;

15 R¹⁴ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-;

A -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;

20 B -(CH₂)_t-, gewünschtenfalls substituiertes Arylen;

n 1 oder, wenn R⁷ einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;

s 0 bis 500;

25 t 1 bis 12;

u gleich oder verschieden und jeweils 1 bis 5000;

30 v gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000;

w gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000.

Bevorzugte Pfropfgrundlage (A) sind die Polyether der Formel

35 IIIa.

Bei der Pfropfgrundlage (A) handelt es sich um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin.

40 Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:

-(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O-, -(CH₂)₄-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-,
 -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-, -CH₂-CHOR⁸-CH₂-O-

45

Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate, wobei die Copolymerisate statistisch verteilt sein oder als Blockpolymerisate vorliegen können.

- 5 Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können sowohl frei vorliegen als auch mit C₁-C₂₄-Alkoholen verethert, mit C₁-C₂₄-Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für
- 10 diesen Zweck geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Al-
- 15 kohole, wie tert.-Butanol, und mehrwertige Alkohole, z.B. Diöle, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propan-diol und Butandiol, und Triöle, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen
- 20 primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylenendgruppen umgewandelt sein. Die Verschließung der Hydroxylendgruppen kann dabei nicht nur nachträglich durch Umsetzung mit den Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hydroxylaminen erfolgen, sondern
- 25 diese Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter eingesetzt werden. Schließlich können die Hydroxylgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verschlossen werden.
- 30 Die Alkylreste in Formel IIIa und IIIb können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methyl-
- 35 butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethyl-
- 40 butyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Das mittlere Molekulargewicht M_n der Polyether (A) beträgt mindestens 300 und ist in der Regel $\leq 100\,000$. Es beträgt bevorzugt 500 bis 50 000, besonders bevorzugt 500 bis 10 000 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 2 000.

5

Vorteilhafterweise verwendet man Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als Pfropfgrundlage (A). Der Begriff Homopolymerisate soll dabei erfindungsgemäß auch solche

10 Polymerisate umfassen, die außer der polymerisierten Alkylenoxidentheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschliefung des Polymerisats eingesetzt wurden.

15 Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R^7 in Formel IIIa und IIIb), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxide oder auch Polyglycerin anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vorhandenen Hydroxylgruppen in Form
25 einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IIIa bzw. IIIb verknüpft sein können.

Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin, anlagert.

30

Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethylenimininen umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von
35 300 bis 20 000, bevorzugt 500 bis 10 000 und besonders bevorzugt 500 bis 5 000. Das Gewichtsverhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 20:1 bis 0,5:1.

40 Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten von 1 500 bis 25 000 als Pfropfgrundlage (A) zu verwenden.

45

Es ist weiterhin möglich, durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C₁-C₁₂-, bevorzugt C₁-C₆-Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylen-
5 diisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als Pfropfgrundlage (A) zu verwenden.

Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als
10 auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylen-
15 oxid und/oder Propylenoxid als Pfropfgrundlage (A) eingesetzt, die einseitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

Der besondere Vorteil von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, daß die
20 Pfropfung leicht erfolgt.

Der besondere Vorteil von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, daß bei erfolgter Pfropfung und gleicher Pfropfdichte wie bei Poly-
25 propylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu Pfropfgrundlage größer ist.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders
30 bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bzw. wäßrigen Natriumchloridlösungen bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen.
35

Bei dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart
40 der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation
45 geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in

10

Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

- Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man
- 5 die Monomere (B1) und (B2) in der Pflropfgrundlage (A) löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus Pflropfgrundlage (A), Monomer (B1) und (B2) und Radikalstarter vorlegt und
- 10 auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die Pflropfgrundlage (A) in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzen und Monomer (B1) und (B2) (getrennt oder
- 15 als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren.
- 20 Selbstverständlich kann die oben beschriebene Pflropfpolymerisation auch in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol,
- 25 n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, sowie cyclische Ether,
- 30 wie Dioxan.
- Bevorzugt wird die Pflropfpolymerisation erfindungsgemäß in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind die Komponenten (A), (B1) und (B2) in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermenge
- 35 mehr oder weniger gut gelöst. Das Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.
- 40 Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Pflropfpolymerisat.
- 45 Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 gew.-%ige, bevorzugt 20 bis 50 gew.-%ige Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pflropfpolymerisate erhalten,

11

die gewünschtenfalls mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht 5 wieder eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.

Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azo-
verbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende
Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von
10 Radikalstartern verwenden.

Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkali-
metallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumper-
oxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie
15 Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid,
Diocanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid,
Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-
Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat,
tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneode-
20 canoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhy-
droperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat
und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azo-
bis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyro-
nitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfo-
25 xilat und Hydrazin und Kombinationen dieser Verbindungen mit
Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxo-
disulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-
Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

30 Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-
Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperoxid,
tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropionamidin)dihydro-
chlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid
und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisen-
35 salze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere (B1) und (B2),
0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter
eingesetzt.

40

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz
kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen,
z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthio-
glykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisa-
45 tionsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der

12

Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere (B1) und (B2).

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, 5 bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem 10 Druck, z.B. bei 1 oder 5 bar, ablaufen.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate eignen sich hervorragend als Farbstoffübertragungsinhibitoren beim Waschen von farbigen Textilien. Sie verhindern nicht nur die Farbstoffübertragung wir- 15 kungsvoll, sondern sind auch universell in den verschiedensten Waschmitteln einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Waschmittelkomponenten verträglich.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate werden in der Regel in 20 Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, in Waschmittelformulierungen eingesetzt. Sie sind sowohl für Vollwaschmittel als auch für Spezialwaschmittel, wie Colorwaschmittel, geeignet. In farbschonenden Colorwaschmitteln kommen sie üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 25 1 Gew.-%, zum Einsatz.

Die Waschmittel können dabei pulverförmig sein oder in flüssiger Einstellung vorliegen. Sie enthalten die üblicherweise verwendeten anionischen und/oder nichtionischen Tenside in Mengen von 2 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden phosphatfreie oder phosphatreduzierte Waschmittel hergestellt, die einen Phosphatgehalt von höchstens 25 Gew.-%, berechnet als Pentanatriumtriphosphat, enthalten. Die Waschmittel können auch in Granulatform oder als sogenannte Kompaktwaschmittel 35 vorliegen, die eine Dichte von 500 bis 950 g/l haben.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Fettalkoholsulfate, z.B. C₉/C₁₁-Alkoholsulfat, C₁₂/C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristyl-sulfat, Palmityl- 40 sulfat, Stearyl-sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte alkoxylierte C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkohole bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise da- 45 durch hergestellt, daß man zunächst den Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man bevorzugt Ethylenoxid, wobei man pro

13

mol Fettalkohol 2 bis 50 mol, insbesondere 3 bis 20 mol, Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch mit Propylenoxid oder mit Butylenoxid durchgeführt werden. Selbstverständlich können die Alkylenoxide auch in Kombination zum Einsatz kommen.

- 5 Die alkoxylierten Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und/oder Butylenoxideinheiten dann in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

- Außerdem als anionische Tenside geeignet sind Alkylsulfonate, insbesondere C₈-C₂₄- und vor allem C₁₀-C₁₈-Alkylsulfonate, sowie Seifen, z.B. die Salze von aliphatischen C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

- Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS). Ihre Einsatzmenge kann im allgemeinen bis zu 15 8 Gew.-% betragen.

- Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind Alkalimetallionen, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumionen, und Ammoniumionen, z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumionen.

- Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Die alkoxylierten Alkohole können die Alkylenoxideinheiten dann in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Pro mol Alkohol verwendet man 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines dieser Alkylenoxide. Bevorzugt setzt man 30 als Alkylenoxid Ethylenoxid ein.

- Weitere geeignete nichtionische Tenside sind C₈-C₂₂-, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkylpolyglucoside. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

- 35 Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der Strukturen



- bei denen D C₆-C₂₂-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈-Alkyl, E Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, und G Polyhydroxy-C₅-C₁₂-alkyl mit mindestens 3 Hydroxylgruppen, bevorzugt Polyhydroxy-C₅-C₆-alkyl, bedeuten. Beispielsweise erhält man derartige

14

Verbindungen durch Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren.

Vorzugsweise enthalten die Waschmittelformulierungen mit 3 bis 12 mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole, als nichtionische Tenside.

Die pulverförmigen und granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem
10 einen oder mehrere anorganische Builder.

Als anorganische Builder eignen sich dabei alle üblichen Verbindungen, wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

15

Als Beispiele seien im einzelnen Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie Zeolithe, z.B. Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form und in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen, wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist, genannt.
20

Bei den Silikaten eignen sich z.B. amorphe und kristalline Silikate, wie amorphe Disilikate, kristalline Disilikate, z.B. das Schichtsilikat SKS-6 (Clariant AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden.
25 Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate verwendet.

Als anorganische Builder geeignete Carbonate und Hydrogencarbonate können ebenfalls in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, besonders bevorzugt sind Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat. Als geeignetes Phosphat sei insbesondere Natriumtriphosphat genannt.
30

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% enthalten sein. Sie können allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- und granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, eingesetzt. Sie werden dabei in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.
40

45

15

Die Waschmittel enthalten zusätzlich zu den anorganischen Buildern eine oder mehrere niedrigmolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder.

5 Geeignete Polycarboxylate sind beispielsweise:

- 10 (1) Polymaleinsäuren, die durch Polymerisation von Maleinsäure-anhydrid in aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen des Polymerisats erhältlich sind. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Polymaleinsäuren betragen vorzugsweise 800 bis 5 000.
- 15 (2) Copolymerisate ungesättigter C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäure, wobei als Comonomere
 - 20 (i) monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyl-essigsäure, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure,
 - 25 (ii) C_2 - C_{22} -Monoolefine, Vinyl- C_1 - C_8 -alkylether, Styrol, Vinylester von C_1 - C_8 -Carbonsäuren, (Meth)Acrylamid und Vinylpyrrolidon, bevorzugt C_2 - C_6 - α -Olefine, Vinyl- C_1 - C_4 -alkylether, Vinylacetat und Vinylpropionat, Hydroxyalkylacrylate, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxy-n-propylacrylat, Hydroxy-n-butylacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyisopropylacrylat,
 - 30 (iii) (Meth)Acrylester von einwertigen C_1 - C_8 -Alkoholen, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylamide von C_1 - C_8 -Alkylaminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol
- 35 in Betracht kommen. Die Copolymerisate können die Monomere der Gruppe
 - (i) in Mengen bis zu 95 Gew.-%,
 - 40 (ii) in Mengen bis zu 60 Gew.-% und
 - (iii) in Mengen bis zu 20 Gew.-%
- 45 einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können Einheiten von 2, 3, 4 oder gegebenenfalls auch 5 verschiedenen Monomeren enthalten.

16

Falls die Copolymerisate der Gruppe (ii) Vinylester- oder Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol- bzw. Vinylamineinheiten hydrolysiert vorliegen.

5

Als Copolymerisate von Dicarbonsäuren eignen sich vorzugsweise:

10

- Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt 30:70 bis 90:10, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere bis zu 10 000, vor allem 1 000 bis 6 000,

15

- Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1 - C_3 -Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95:10, wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester von 20:80 bis 80:20 betragen kann,

20

- insbesondere Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 90:10, wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester von 30:70 bis 70:30 betragen kann, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere bis zu 10 000, vor allem 1 000 bis 7 000,

25

- Copolymerisate von Maleinsäure mit C_2 - C_8 - α -Olefinen, bevorzugt Ethylen, Propylen, Isobuten und Diisobuten, im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, bevorzugt 50:50, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere von 1 000 bis 7 000.

30

- (3) Pfropfpolymerisate ungesättigter Carbonsäuren auf niedrigmolekulare Kohlenhydrate bzw. hydrierte Kohlenhydrate.

35

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die z.B. in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden. Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii) sowie

40

45

Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Natriumvinylsulfonat.

- Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide, z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide, z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin, Zucker, z.B. Glucose, sowie Polyalkylenglykole mit mittleren Molekulargewichten M_w bis zu 5 000, z.B. Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere, Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymerisate und statistische Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymerisate, und alkoxylierte ein- und mehrwertige C_1 - C_{22} -Alkohole geeignet.
- Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfropfkomponente, bei der Pfropfpolymerisation zum Einsatz kommen. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Verhältnis von 90:10 bis 10:90 verwendet. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Pfropfpolymerisate betragen vorzugsweise bis zu 10 000 und insbesondere 1 000 bis 7 000.
- (4) Polyglyoxylsäuren mit unterschiedlich strukturierten Endgruppen und mittleren Molekulargewichten M_w von bis zu 10 000, insbesondere von 1 000 bis 7 000.
- (5) Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren.
- Vorzugsweise verwendet man Polyasparaginsäuren und Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- und -Dicarbonsäuren oder C_4 - C_{25} -Mono- und -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren oder C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind solche modifizierten Polyasparaginsäuren, die durch Kondensation von Asparaginsäure mit 5 bis 25 mol-%, bezogen auf Asparaginsäure, Tridecylamin oder Oleylamin und mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf Asparaginsäure, Phosphorsäure oder phosphoriger Säure bei Temperaturen von 150 bis 230°C und Hydrolyse und Neutralisation der Cokondensate erhältlich sind. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Polykondensate betragen vorzugsweise bis zu 10 000 und insbesondere 1 000 bis 7 000.

(6) Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen mit mittleren Molekulargewichten M_w bis zu 10 000, vorzugsweise bis zu 5 000.

5 Die organischen Cobuilder sind in den pulver- und granulatförmigen sowie in den strukturierten flüssigen Waschmittelformulierungen in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, enthalten. In flüssigen Waschmittelformulierungen sind sie in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 7,5 Gew.-%, enthalten.

Die pulver- und granulatförmigen Vollwaschmittel enthalten außerdem ein Bleichsystem, bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator
15 und/oder einem Bleichkatalysator.

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonate in Form ihrer Alkalimetallsalze, insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, in den
20 Formulierungen enthalten.

Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete
25 organische Percarbonsäuren und deren Salze sind Mg-Monoperphthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist K-Peroxomonosulfat (Oxon).

30 Geeignete Bleichaktivatoren sind z.B.:

- Acylamine, wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin,
35
- acylierte Lactame, wie Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam,
- substituierte Phenolester von Carbonsäuren, wie Na-Acetoxybenzolsulfonat, Na-Octanoyloxybenzolsulfonat und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonat,
40
- acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose,
- 45 - Anthranilderivate, wie 2-Methylantranil und 2-Phenylantranil,

19

- Enolester, wie Isopropenylacetat,
- Oximester, wie O-Acetylacetonoxim,
- 5 - Carbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt.

10

Die Bleichaktivatoren sind in Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.-% enthalten.

- 15 Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonimine und Mn-Komplexe. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie in Mengen von bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Fall der sehr aktiven Mn-Komplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.-% enthal-
- 20 ten.

- Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich üblicherweise um Proteasen, Lipasen, Amylasen oder Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes Enzym be-
- 25 schränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und Esperase (Hersteller Novo Nor-
- 30 disk), eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk), eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller ebenfalls Novo Nordisk).

- Die Waschmittel enthalten vorzugsweise außerdem Soil-Release-Poly-
- 35 mers und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus einseitig mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Ethylenglykol und/oder Propylenglykol, verschlossenen Polyethylenoxiden (Alkoholkomponente) und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen
- 40 Dicarbonsäuren (Säurekomponente).

- Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- und Copolymerisate von Vinyl- und/oder Acrylestern auf bzw. mit Polyalkylenoxiden und modifizierte Cellulosen, z.B. Methyl-
- 45 cellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose.

Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind Pfropf-
polymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenoxid des mittleren
Molekulargewichts M_w 2 500 bis 8 000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1
bis 3:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxye-
5 thylenterephthalate des mittleren Molekulargewichts M_w 3 000 bis
25 000 aus Polyethylenoxiden des mittleren Molekulargewichts M_w
750 bis 5 000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Mol-
verhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylen-
terephthalat von 8:1 bis 1:1 und Blockpolykondensate, die Blöcke
10 aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen eines mittleren
Molekulargewichts M_w von 500 bis 7 500 und aliphatischen Dicarbon-
säuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einhei-
ten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen
enthalten. Diese amphiphilen Blockpolymerisate haben mittlere Mo-
15 lekulargewichte M_w von 1 500 bis 25 000.

Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den
Waschmittelformulierungen in Mengen von 0 bis 2,5 Gew.-%, bevor-
zugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%,
20 enthalten.

Beispiele

I) Herstellung erfindungsgemäßer Pfropfpolymerisate

25

Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden nach H.
Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74
(1932) bei 25°C, soweit nicht anders angegeben, in 1 gew.-%iger
wässriger Lösung bestimmt.

30

Beispiel 1

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr-
und Dosiervorrichtung wurden 80 g Polyethylenglykol mit einem
35 mittleren Molekulargewicht M_n von 1 500 und 80 g Wasser unter
Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden
eine Mischung von 192 g Vinylpyrrolidon, 128 g Vinylimidazol und
2,4 g Mercaptoethanol kontinuierlich in 4 h und parallel dazu 2 g
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Wako
40 Chemicals) in 50 g Wasser kontinuierlich in 5 h zugegeben. An-
schließend wurde 1 h bei 85°C gerührt. Nach Zugabe von 100 g Was-
ser und Abkühlen auf 60°C wurden 2,86 g tert.-Butylhydroperoxid
zugegeben. Außerdem wurde mit einer 30minütigen, kontinuierlichen
Zugabe von 2 g Natriumdisulfit in 50 g Wasser begonnen. Anschlie-
45 ßend wurde 1 h bei 60°C gerührt. Dann wurde auf 100°C erhitzt und
eine Wasserdampfdestillation (1 h) durchgeführt. Es wurde eine

21

Lösung mit einem K-Wert (in 3 gew.-%iger NaCl-Lösung) von 21,9 und einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2

5

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 120 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9 000 und 120 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 80°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde
10 mit der Zugabe einer Mischung von 257,6 g Vinylpyrrolidon, 22,4 g Vinylimidazol und 2,8 g Mercaptoethanol begonnen. Dabei wurden zunächst 5 Gew.-% dieser Mischung auf einmal und der Rest nach 15 min kontinuierlich in 7 h zugegeben. Gleichzeitig mit der ersten Zugabe dieser Mischung wurde mit der kontinuierlichen 7stündigen
15 Zugabe von 3,5 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol begonnen. Nach Beendigung dieses Zulaufs wurde weitere 2 h bei 80°C gerührt. Anschließend wurden weitere 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Dieser letzte Schritt wurde noch 2 mal wiederholt. Anschließend wurde
20 auf 100°C erhitzt und eine Wasserdampfdestillation (1h) durchgeführt. Nach Zugabe von 410 g Wasser wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 28,2 und einem Feststoffgehalt von 31,9 Gew.-% erhalten.

25 Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 80 g des Polyethylenglykols und 80 g Wasser, eine Mischung von 224 g Vinylpyrrolidon, 96 g Vinylimidazol und 3,2 g Mercaptoethanol so-
30 wie 4 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 1,6 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Nach Zugabe von 100 g Wasser wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 31,4 und einem Feststoffgehalt von 43,5 Gew.-% erhalten.

35

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 80 g eines Propylenoxid/Ethylenoxid/Propylenoxid-Triblockocopolymerisats mit
40 einem Ethylenoxidgehalt von 40 mol.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 2 800 und 80 g Wasser, eine Mischung von 224 g Vinylpyrrolidon, 96 g Vinylimidazol und 3,2 g Mercaptoethanol sowie 4 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 1,6 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt)
45 eingesetzt. Außerdem wurden nach der ersten Zugabe von tert.-Butylperpivalat 50 g Wasser zugegeben. Es wurde eine Lösung mit

22

einem K-Wert von 20,6 und einem Feststoffgehalt von 50,2 Gew.-% erhalten.

Beispiel 5

5

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 120 g eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1 500 und 120 g Wasser, eine Mischung von 140 g Vinylpyrrolidon, 140 g Vinylimidazol und 2,8 g Mercaptoethanol sowie 3,5 g tert.-

10 Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 23,1 und einem Feststoffgehalt von 41,9 Gew.-% erhalten.

15 Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 80 g eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 600 und 80 g Wasser, eine Mischung von 160 g Vinylpyrrolidon, 160 g

20 Vinylimidazol und 3,2 g Mercaptoethanol sowie 4 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 1,6 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Außerdem wurden nach der ersten Zugabe von tert.-Butylperpivalat 100 g Wasser zugegeben. Nach Zugabe von 200 g Wasser wurde eine Lösung

25 mit einem Feststoffgehalt von 32,3 Gew.-% erhalten.

Beispiel 7

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen, jedoch wurden 80 g eines

30 Ethylendiamin/Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymerisats mit einem Ethylenoxidgehalt von 60 mol-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6 000 eingesetzt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 24,3 und einem Feststoffgehalt von 41,5 Gew.-% erhalten.

35

Beispiel 8

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 40 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von

40 ca. 2 000 und 40 g Wasser, eine Mischung von 180 g Vinylpyrrolidon, 180 g Vinylimidazol und 3,6 g Mercaptoethanol sowie

4,5 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 1,8 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 23,5 und einem

45 Feststoffgehalt von 40,9 Gew.-% erhalten.

Beispiel 9

- In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 100 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6 000 und 200 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 100°C Außentemperatur (Ölbad) erhitzt. Dann wurden 95 g N-Vinylimidazol und 5 g N-Vinylpyrrolidon kontinuierlich in 4 h und parallel dazu 5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Wako Chemicals) in 100 g Wasser kontinuierlich in 5 h zugegeben. Anschließend wurde langsam auf 60°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur (im Reaktor) wurden 0,7 g tert.-Butylhydroperoxid und 0,5 g Natriumdisulfit in 20 g Wasser in 30 min zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter Eiskühlung 134 g Dimethylsulfat in 2 h zugegeben. Nach erneutem Aufheizen auf 70°C für 2 h war die Polymerisation beendet. Nach Zugabe von weiteren 53 g Wasser wurde eine klare Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 47,9 und einem Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-% erhalten.

20 Beispiel 10

- Es wurde analog Beispiel 9 vorgegangen, jedoch wurden als Radikalstarter 5 g tert.-Butylperpivalat in 100 g Isopropanol eingesetzt. Abschließend wurde durch Zugabe von 77 g Wasser eine klare Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 79,2 und einem Feststoffgehalt von 45,7 Gew.-% erhalten.

Beispiel 11

- In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 100 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1 500 und 200 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 100°C Außentemperatur (Ölbad) erhitzt. Dann wurden 97 g N-Vinylimidazol und 3 g N-Vinylpyrrolidon kontinuierlich in 4 h und parallel dazu 5 g tert.-Butylperpivalat in 100g Isopropanol kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach weiterem einstündigen Rühren bei dieser Temperatur wurde auf 75°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur (im Reaktor) wurden 0,7 g tert.-Butylhydroperoxid und 0,5 g Natriumdisulfit in 20 g Wasser in 30 min zugegeben. Nach einer Wasserdampfdestillation (500 g Destillat) wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei 85°C (außen) gehalten. Nach Zugabe von weiteren 20 g Wasser wurde eine klare Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 22,4 und einem Feststoffgehalt von 52,4 Gew.-% erhalten.

Beispiel 12

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 100 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1 500 und 100 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 100°C Aussentemperatur (Ölbad) erhitzt. Dann wurden 90 g N-Vinylimidazol und 10 g N-Vinylpyrrolidon kontinuierlich in 4 h und parallel dazu 5 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V-59, Wako Chemicals) in 100 g Isopropanol kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 0,5 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) wurde die Reaktionsmischung noch 1 h gerührt. Eine Wasserdampfdestillation ergab 700 ml Destillat. Nach Zugabe von Wasser wurde eine Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 19,1 und einem Feststoffgehalt von 29,6 Gew.-% erhalten.

Beispiel 13

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 130 g Diethylsulfat in 2 h zu 340,7 g des Produkts aus Beispiel 11 unter Stickstoffzufuhr gegeben. Anschließend wurde auf 70°C erhitzt und weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 18,5 und einem Feststoffgehalt von 43,6 Gew.-% erhalten.

Beispiel 14

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 124,6 g Benzylchlorid in 1,5 h zu 340,7 g des Produkts aus Beispiel 12 unter Stickstoffzufuhr bei 40°C gegeben. Anschließend wurde bei 70°C weitere 2 h gerührt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert (in 0,5 molarer NaCl-Lösung) von 21,5 erhalten.

35

Beispiel 15

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 80 g eines statistischen 2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol/Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymerisats (Molverhältnis 1:13:22) mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 2 000 und 450 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden eine Mischung von 192 g Vinylpyrrolidon und 128 g Vinylimidazol und, 5 min später beginnend, eine Mischung von 6,4 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Wako Chemicals) und 50 g Wasser jeweils in 2 h kontinuierlich zugegeben. Anschließend wurde noch 1

25

h bei 85°C gerührt. Nach Abkühlen auf 60°C Innentemperatur wurden zunächst 2,29 g tert.-Butylhydroperoxid auf einmal und dann 1,60 g Natriumdisulfit in 50 g Wasser kontinuierlich in 4,5 h zugegeben. Nach einstündigem Nachrühren bei 60°C wurde das Reaktionsgemisch auf 100°C erhitzt und eine Wasserdampfdestillation (1 h) durchgeführt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 43,2 und einem Feststoffgehalt von 31,6 Gew.-% erhalten.

10 II) Prüfung erfindungsgemäßer Ppropfpolymerisate als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln

Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate wurden als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln geprüft. Dafür wurden beispielhaft ein granuläres Waschmittel (WM 1) und zwei Flüssigwaschmittel (WM 2 und WM 3) der in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzung hergestellt, die jeweils 0,15 Gew.-% Ppropfpolymerisat enthielten. Dann wurde weißes Baumwoll-Prüfgewebe unter den in Tabelle 2 genannten Waschbedingungen in Gegenwart von Farbstoff, der der Waschflotte als 0,03 bzw. 0,06 gew.-%ige wäßrige Lösung zugesetzt wurde, gewaschen.

Die Messung der Anfärbung des Prüfgewebes erfolgte photometrisch mit dem Photometer Elrepho 2000 (Datacolor). Die Remission (in %) wurde bei der Wellenlänge der jeweiligen maximalen Absorption der verschiedenen Farbstoffe gemessen. Der Weißgrad des Testgewebes nach der Wäsche diente zur Beurteilung der Anfärbung. Die in Tabelle 3a - c angegebenen Meßwerte wurden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert.

In Tabelle 3a - c sind auch die Ergebnisse der zum Vergleich ohne Farbstoffübertragungsinhibitor (V1) bzw. mit einem analog Beispiel 2 der DE-A-100 36 713 unter Verwendung eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9 000 hergestellten Ppropfpolymerisat als Farbstoffübertragungsinhibitor (V2) durchgeführten Waschversuche aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Waschmittel (WM)

40	Inhaltsstoffe	WM1	WM 2	WM 3
		Menge in Gew.-%	Menge in Gew.-%	Menge in Gew.-%
	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkoholsulfat		27	
	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat		7	
	Zitronensäure		2	
45	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylbenzolsulfonat	9		10
	C ₁₃ /C ₁₅ -Talgfettalkohol, umgesetzt mit 7 EO	6,6	6	12
	Kokosfettsäure		5	11,4

26

	Inhaltsstoffe	WM1	WM 2	WM 3
		Menge in Gew.-%	Menge in Gew.-%	Menge in Gew.-%
	KOH			1,7
5	Borax		2,2	2,3
	Propylenglykolmonomethylether		10	
	Ethanol			2,0
	Seife	1,8	1,4	3,4
	Zeolith A	45		
10	Polycarboxylat (Acrylsäure/ Maleinsäure-Copolymerisat (w/w 70:30, M_w 70 000)	5		
	Magnesiumsilikat	0,8		
	Natriumcarbonat	7,0		2,3
	Trinatriumcitrat x 2 H ₂ O	12		0,6
15	Carboxymethylcellulose, Na-Salz	0,8		
	Pfropfpolymerisat (ber. 100%)	0,15	0,15	0,15
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

20 Tabelle 2: Waschbedingungen

		WM 1	WM 2 und 3
		Laundry-O-meter	Laundry-O-meter
	Gerät	1	1
	Zyklen	1	1
25	Dauer	30 min	30 min
	Wasserhärte	3,0 mmol Ca ²⁺ /l, Molverhältnis Ca:Mg:HCO ₃ : 4:1:8	3,0 mmol Ca ²⁺ /l, Molverhältnis Ca:Mg:HCO ₃ : 4:1:8
	Temperatur	60°C	60°C
30	Farbstoffeintrag	Farbstofflösung	Farbstofflösung
	Prüfgewebe	Baumwolläppchen	Baumwolläppchen
	Flottenmenge	250 ml	250 ml
	Flottenverhältnis	1:12,5	1:12,5
	Waschmittelkonzentration	4,5 g/l	6 g/l

35

Tabelle 3a: Waschergebnisse WM 1

	Pfropfpoly- merisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
40	1	76,9	65,4	71,0
	2	63,4	57,1	64,8
	3	69,4	62,2	69,3
	4	68,8	61,7	68,0
45	5	72,9	61,3	70,6
	6	74,9	64,7	71,6
	7	75,5	65,1	71,8
	8	77,2	65,9	71,7

27

5	Pfropfpoly- merisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
	V1 (kein Zu- satz)	56,1	53,6	60,7
	V2	58,5	54,8	57,1
	Weißgrad vor der Wäsche	79,8	78,8	80,0

10 Tabelle 3b: Waschergebnisse WM 2

15	Pfropfpoly- merisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
	1	69,4	57,9	74,8
	2	67,4	57,8	69,3
	3	68,3	58,2	71,4
	4	68,0	57,8	71,5
20	V1 (kein Zu- satz)	57,0	54,2	68,0
	V2	58,4	54,2	67,1
	Weißgrad vor der Wäsche	79,8	78,8	80,0

25 Tabelle 3c: Waschergebnisse WM 3

30	Pfropfpoly- merisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
	5	78,8	71,0	77,9
	6	76,5	68,6	76,8
	7	77,0	69,4	76,1
	8	77,9	71,2	76,4
35	V1 (kein Zu- satz)	65,4	52,3	69,5
	V2	68,9	52,8	69,1
	Weißgrad vor der Wäsche	79,8	78,8	80,0

Die erhaltenen Waschergebnisse belegen die sehr gute Wirksamkeit
 40 der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate als Farbübertragungsin-
 hibitoren, die unabhängig von der Art des Farbstoffs ist.

45

Patentansprüche

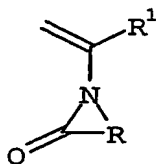
1. Pfropfpolymerisate, enthaltend

(A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und

(B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten,

wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat größer ist als 55 Gew.-%.

2. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1, bei denen die Seitenketten (B) als Monomer (B1) ein cyclisches N-Vinylamid der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₅-Alkyl;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

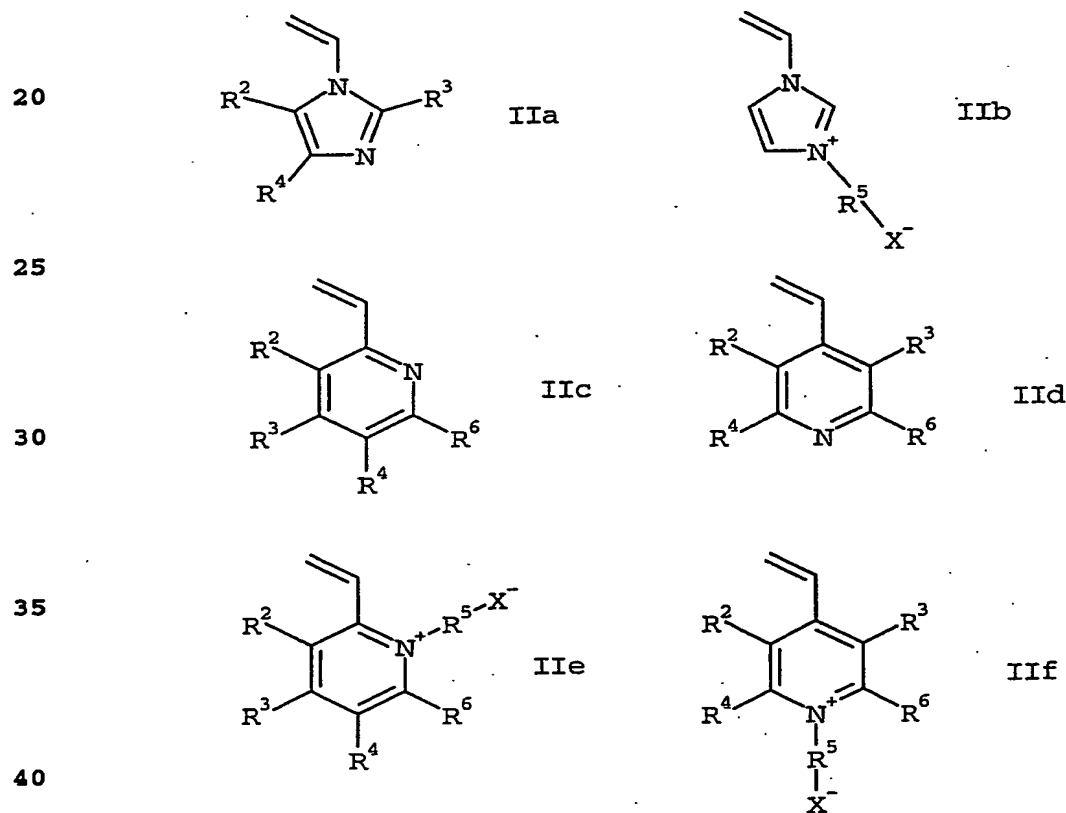
einpolymerisiert enthalten.

3. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Seitenketten (B) als Monomer (B1) N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten.

4. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Seitenketten (B) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (B2) einpolymerisiert enthalten, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine,

Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

- 5 5. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Seitenketten (B) ein Monomer (B2), ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, 3-Vinylimidazol-N-oxide, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide, N-Vinylcaprolactame und N-Vinylloxazolidone, der betainischen Derivate und der Quaternisierungsprodukte dieser Monomere, einpolymerisiert enthalten.
- 10 6. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Seitenketten (B) als Monomer (B2) ein Vinylimidazol der allgemeinen Formel IIa oder IIb oder ein Vinylpyridin der allgemeinen Formeln IIc, IId, IIe oder IIf
- 15



in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 45 R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl;

R⁵ C₁-C₂₀-Alkylen;

X⁻ -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻, -OPO(OH)O⁻, -OPO(OR')O⁻ oder
-PO(OH)O⁻;

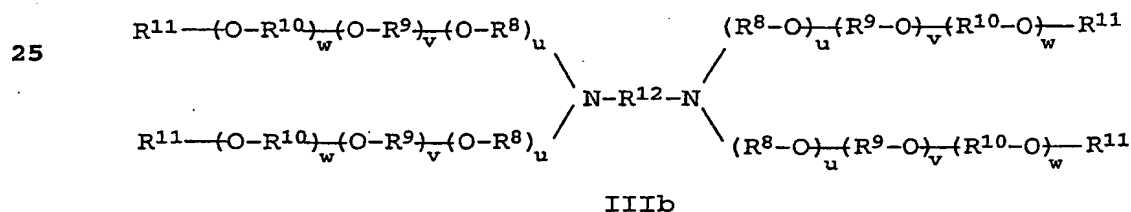
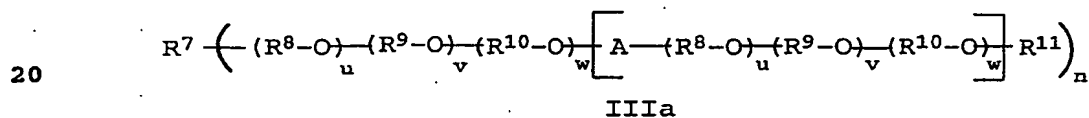
5

R' C₁-C₆-Alkyl,

einpolymerisiert enthalten.

10 7. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen das Gewichtsverhältnis der Monomere (B1) und (B2) von 99:1 bis 1:99 beträgt.

15 8. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 7, die als Pfropfgrundlage (A) einen Polyether eines mittleren Molekulargewichts M_n von mindestens 300 der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



in denen die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R⁷ Hydroxy, Amino, C₁-C₂₄-Alkoxy, R¹³-COO⁻, R¹³-NH-COO⁻, Polyalkoholrest;

R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden und jeweils -(CH₂)₂-,
40 -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-,
-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, -CH₂-CHOR¹⁴-CH₂-;

R¹¹ Wasserstoff, Amino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-,
R¹³-NH-CO-;

45 R¹² C₁-C₂₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;

R¹³ C₁-C₂₄-Alkyl;

R¹⁴ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-;

5 A -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;

B -(CH₂)_t-, gewünschtenfalls substituiertes Arylen;

10 n 1 oder, wenn R⁷ einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;

s 0 bis 500;

t 1 bis 12;

15 u - gleich oder verschieden und jeweils 1 bis 5000;

v gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000;

20 w gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000,

enthalten.

25 9. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8, die als Pfropfgrundlage (A) Polyalkylenoxide, einseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenoxide und/oder beidseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenoxide enthalten.

30 10. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

35 11. Verwendung von Pfropfpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/042264 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 283/06**,
C11D 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/012555

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 56 133.4 16. November 2001 (16.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUM, Pia** [DE/DE];
Carl-Bosch-Ring 2, 67227 Frankenthal (DE). **MÜLLER,**
Christine [DE/DE]; Gartenstr. 13, 67063 Ludwigshafen
(DE). **OSWALD, Anke** [DE/DE]; Landhausstr. 6, 67459
Böhl-Iggelheim (DE). **POTTHOFF-KARL, Birgit**
[DE/DE]; Grünerstrasse 7, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GRAFT POLYMER WITH SIDECHAINS COMPRISING NITROGEN HETEROCYCLES

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISATE MIT STICKSTOFFHETEROCYCLLEN ENTHALTENDEN SEITENKETTEN

(57) Abstract: Graft polymer, comprising (A) a polymer graft skeleton with no mono-ethylenic unsaturated units and (B) polymer sidechains formed from co-polymers of two different mono-ethylenic unsaturated monomers (B1) and (B2), each comprising a nitrogen-containing heterocycle, whereby the proportion of the sidechains (B) amounts to more than 55 wt. % of the total polymer.

(57) Zusammenfassung: Pfropfpolymerisate, enthaltend (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat größer ist als 55 Gew.-%.

WO 2003/042264 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/12555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F283/06 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27 February 1990 (1990-02-27) the whole document	1-3, 9-11
X	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13 September 1977 (1977-09-13) the whole document	1-3
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17 May 2001 (2001-05-17) cited in the application the whole document	1-3
A	US 4 091 030 A (SCHWARTZ NELSON N) 23 May 1978 (1978-05-23) the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/12555

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 032 599 A (MIKUCKI WIKTOR ET AL) 28 June 1977 (1977-06-28) claim 1 -----	1
A	EP 0 039 756 A (CELOTEX CORP) 18 November 1981 (1981-11-18) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12555

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1	10-02-1977
			AT 353974 B	10-12-1979
			AT 385276 A	15-05-1979
			AU 499379 B2	12-04-1979
			AU 1430576 A	01-12-1977
			BE 842260 A1	26-11-1976
			CA 1083046 A1	05-08-1980
			CH 602106 A5	31-07-1978
			DE 2623691 A1	09-12-1976
			FR 2312232 A1	24-12-1976
			GB 1511127 A	17-05-1978
			IT 1069675 B	25-03-1985
			JP 1423727 C	15-02-1988
			JP 51144741 A	13-12-1976
			JP 62028762 B	23-06-1987
			NL 7605560 A	30-11-1976
DE 10036713	A	17-05-2001	DE 10036713 A1	17-05-2001
			JP 2001106743 A	17-04-2001
			US 6447696 B1	10-09-2002
US 4091030	A	23-05-1978	CA 1039721 A1	03-10-1978
			DE 2501678 A1	14-08-1975
			FR 2259852 A1	29-08-1975
			GB 1439741 A	16-06-1976
			IT 1031192 B	30-04-1979
			JP 1037070 C	24-03-1981
			JP 50109297 A	28-08-1975
			JP 55029081 B	01-08-1980
			NL 7416118 A ,B,	04-08-1975
US 4032599	A	28-06-1977	GB 1391438 A	23-04-1975
			CA 1019894 A1	25-10-1977
EP 0039756	A	18-11-1981	AT 14132 T	15-07-1985
			CA 1148956 A1	28-06-1983
			DE 3171158 D1	08-08-1985
			DK 23781 A	22-07-1981
			EP 0039756 A2	18-11-1981
			FI 810154 A ,B,	22-07-1981
			IE 51168 B1	29-10-1986
			JP 56112915 A	05-09-1981
			KR 8400592 B1	24-04-1984
			NO 810175 A	22-07-1981
			US 4438018 A	20-03-1984
			US 4490489 A	25-12-1984
			US 4518719 A	21-05-1985
			US 4546034 A	08-10-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12555

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F283/06 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27. Februar 1990 (1990-02-27) das ganze Dokument	1-3, 9-11
X	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13. September 1977 (1977-09-13) das ganze Dokument	1-3
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17. Mai 2001 (2001-05-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3
A	US 4 091 030 A (SCHWARTZ NELSON N) 23. Mai 1978 (1978-05-23) das ganze Dokument	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen -

PCT/EP 02/12555

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4.032.599 A (MIKUCKI WIKTOR ET AL) 28. Juni 1977 (1977-06-28) Anspruch 1	1
A	EP 0 039 756 A (CELOTEX CORP) 18. November 1981 (1981-11-18) Anspruch 1	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen -

PCT/EP 02/12555

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1	10-02-1977
			AT 353974 B	10-12-1979
			AT 385276 A	15-05-1979
			AU 499379 B2	12-04-1979
			AU 1430576 A	01-12-1977
			BE 842260 A1	26-11-1976
			CA 1083046 A1	05-08-1980
			CH 602106 A5	31-07-1978
			DE 2623691 A1	09-12-1976
			FR 2312232 A1	24-12-1976
			GB 1511127 A	17-05-1978
			IT 1069675 B	25-03-1985
			JP 1423727 C	15-02-1988
			JP 51144741 A	13-12-1976
			JP 62028762 B	23-06-1987
			NL 7605560 A	30-11-1976
DE 10036713	A	17-05-2001	DE 10036713 A1	17-05-2001
			JP 2001106743 A	17-04-2001
			US 6447696 B1	10-09-2002
US 4091030	A	23-05-1978	CA 1039721 A1	03-10-1978
			DE 2501678 A1	14-08-1975
			FR 2259852 A1	29-08-1975
			GB 1439741 A	16-06-1976
			IT 1031192 B	30-04-1979
			JP 1037070 C	24-03-1981
			JP 50109297 A	28-08-1975
			JP 55029081 B	01-08-1980
			NL 7416118 A ,B,	04-08-1975
US 4032599	A	28-06-1977	GB 1391438 A	23-04-1975
			CA 1019894 A1	25-10-1977
EP 0039756	A	18-11-1981	AT 14132 T	15-07-1985
			CA 1148956 A1	28-06-1983
			DE 3171158 D1	08-08-1985
			DK 23781 A	22-07-1981
			EP 0039756 A2	18-11-1981
			FI 810154 A ,B,	22-07-1981
			IE 51168 B1	29-10-1986
			JP 56112915 A	05-09-1981
			KR 8400592 B1	24-04-1984
			NO 810175 A	22-07-1981
			US 4438018 A	20-03-1984
			US 4490489 A	25-12-1984
			US 4518719 A	21-05-1985
			US 4546034 A	08-10-1985

THIS PAGE BLANK (USPTO)